第29卷 第3期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 3
2015 年 3 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH March 2015

Al-Zn-Mg-(Cu)合金线性升温时效后的性能

曾苗霞 林振铭 李文涛 金 曼

(上海大学材料科学与工程学院 上海 200072)

摘 要 用差示扫描量热分析(DSC)、硬度分析、透射电镜(TEM)、三维原子探针(3DAP)分析等手段研究了Al-Zn-Mg-(Cu)合金线性升温时效析出相的析出规律、性能变化和Cu对合金的影响。结果表明: 随着时效温度的提高Al-Zn-Mg合金和Al-Zn-Mg-Cu合金的硬度先上升达到峰值然后下降, Al-Zn-Mg-Cu合金的硬度高于Al-Zn-Mg合金。线性升温峰时效后两种合金的主要析出相为η'相, 都含有少量的GP区和η相。Cu的添加改变了析出相的化学成分和结构, 延缓了亚稳相向平衡相的转变。

关键词 金属材料, Al-Zn-Mg-(Cu)合金, 线性升温, 时效, 析出相

分类号 TG166. 3 文章编号 1005-3093(2015)03-0235-06

Property of Al-Zn-Mg-(Cu) Alloy after Linear Heating Aging Treatment

ZENG Miaoxia LIN Zhenming LI Wentao JIN Man*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Manuscript received September 12, 2014; in revised form October 21, 2014.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: 13764420785, E-mail: jinman919@shu.edu.cn

ABSTRACT Effect of linear heating aging process and the Cu content on the performance and the formation of precipitates of Al-Zn-Mg-(Cu) alloy was investigated by means of differential scanning calorimeter (DSC), hardness tester, transmission electron microscopy(TEM) and three-dimensional atom probe (3DAP). The results show that with the increase of the aging temperature the hardness rises firstly and then decreases after reaching a peak. After aging at every selected temperature of the linear heating aging treatment process, all the relevant hardness of the Al-Zn-Mg-Cu alloy is higher than that of the Al-Zn-Mg alloy. After aging at peak point by linear heating, the main precipitates are η' phase, while there exists small quantities of η phase and GP zone for the two alloys Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu. However the addition of Cu may induces certain change of the composition and morphology of the precipitates and delay their transition from metastable state to stable state.

KEY WORDS metallic materials, Al-Zn-Mg-(Cu) alloy, linear heating, aging process, precipitate

Al-Zn-Mg-Cu系合金的密度低、比强度高、热加工及焊接性能好, 是航空航天、交通运输领域的重要结构材料之一[1-3]。合金经时效处理后, 析出相对合金的高强特性和抗应力腐蚀性能起着决定性的作用。Al-Zn-Mg-Cu系合金主要用于航空航天领域的大型构件, 但是大型构件在热处理过程中内外升温速度不同。出现了这种非等温现象, 就不能保证工件心部的组织和性能与外部相同[4]。因此研究时效过程中的非等温现象, 对了解大型构件热处理过程组织和性能变化有重要的意义。同时, Cu元素对Al-Zn-Mg-Cu系合金时效过程析出相的形核析出有一定的影响。Marlaud等[5]研究Al-Zn-Mg-Cu系合金等温时效时发现, Cu元素替代析出相中的Zn原子, 随着时效时间的延长和析出相的长大, 析出相中的Cu含量不断增加, 在相同时效条件下析出相中Cu含量的高低与合金中的Cu含量相关。本文采用3DAP分析并结合DSC、硬度、TEM等手段分析线性升温时效工艺后的Al-Zn-Mg-(Cu)合金, 研究其在线性升温时效过程中析出相的析出规律、性能变化及Cu元素在非等温时效过程中的影响机理。

1 实验方法

实验用两种合金的化学成分列于表1。以纯铝(99.98%; 质量分数, 下同)、纯锌(99.98%)、纯镁(99.75%)和Al-42.3%Cu、Al-4.21%Zr为原料配成Al-

2014年9月12日收到初稿; 2014年10月21日收到修改稿。

本文联系人: 金 曼

7.8Zn-1.6Mg-*x*Cu-0.14Zr(*x*=0, 0.8, 1.6)的三种成分,将其熔炼后连铸成直径为72 mm的圆柱型棒料。将棒料加热至420℃,在轧机上轧制变形90%。

将轧制变形后的试样进行固溶处理,即在温度为470℃的电阻炉内保温2 h后水淬至室温。将固溶处理后的试样立即放入40℃的恒温鼓风干燥箱内进行线性升温时效处理,即以20℃/h的升温速率升至220℃后立即水淬至室温。然后,对试样进行DSC、硬度、TEM及3DAP分析。

表1 实验合金的成分

Table 1 Chemical compositions of alloys (%, mass fraction)

Alloy	Zn	Mg	Cu	Zr	Si	Fe	Al
Al-Zn-Mg	7.82	1.57	0.003	0.139	0.031	0.02	Bal.
Al-Zn-Mg-Cu	7.8	1.59	1.64	0.14	0.026	0.07	Bal.

在差示扫描量热分析仪DIAMOND上对固溶淬火态的两种合金进行热分析测试。以10 k/min的加热速率从室温升温至500℃,试样尺寸为Φ10 mm×5 mm,保护气为氩气。用MH-3维氏硬度测试计对时效处理后的试样进行显微硬度测试。载荷为100 g,每个试样测量5组数据,结果取平均值。用JEM-2010F发射透射电子显微镜观察线性升温时效过程析出相的析出规律。用双喷电解法制备透射试样(电解液为30%硝酸+70%甲醇,温度控制在−25℃左右,电压为15 V)。用美国LEAP3000HR三维原子探针进行测试,将试样截面为0.5 mm×0.5 mm的试样进行两次电解抛光。在抛光密度较大的惰性液体上注入一层薄的电解液(20%高氯酸+80%醋酸)进行第一次电解抛光,第二次电解液为(2%高氯酸+98%乙二醇丁醚)。

2 结果和讨论

2.1 DSC结果分析

Al-Zn-Mg合金和Al-Zn-Mg-Cu合金的DSC测试结果如图1所示。由Al-Zn-Mg合金DSC分析结果可知,在100℃左右出现的较大的放热峰A_1源于η'相的形核析出[6]。由于GP区的转化速度较快,未观察到GP区析出和溶解的峰。在160-185℃η'相长大粗化,当温度升高至209℃时η'相溶解,对应吸热峰B_1。平衡相η相在236℃形核,即放热峰C_1。随后温度达到252℃,η相开始溶解,对应着吸热峰D_1。而添加Cu的Al-Zn-Mg-Cu合金,其DSC结果明显不同。在时效初期有较大放热峰A_2对应GP区析出,在70℃左右对应GP区溶解峰B_2。在130℃附近为η'相形核析出,在180~204℃温度范围η'相长大粗化,214℃左右η'相溶解。η相在231℃形核析出对应于放热峰E_2,随后在246℃附近η相溶解。有研究表明,Cu元素的添加使得时效初期GP区更加稳定,延缓η'相向η相的转变[7]。本文的实验结果表明,Cu的添加使时效初期GP区更加稳定,时效后期延缓了η'相的粗化和长大。

2.2 在线性升温时效过程中硬度的变化

Al-Zn-Mg-Cu系合金是一种典型的沉淀强化型合金,在传统时效过程中合金沉淀相析出序列是过饱和固溶体(Super-saturated solid solution)SSS→GP区→η'相→η相($MgZn_2$)。这一沉淀过程是连续变化的,而在线性升温过程中析出相的析出序列比较复杂[8-11]。图2给出了Al-Zn-Mg-(Cu)合金以20℃/h的速度从室温升至220℃时效过程中硬度随温度的变

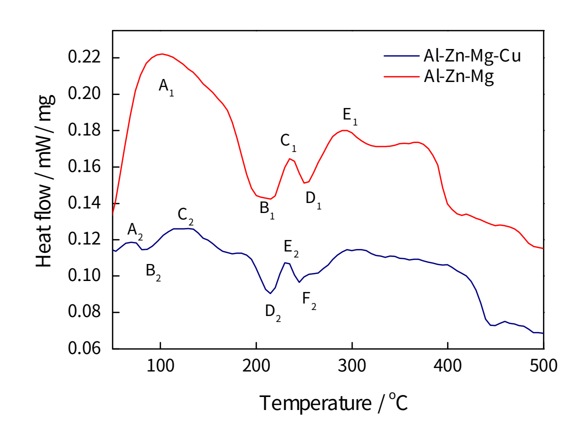


图1 固溶态合金的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of as-solution treated and quenched alloy (scanning speed 10k/min)

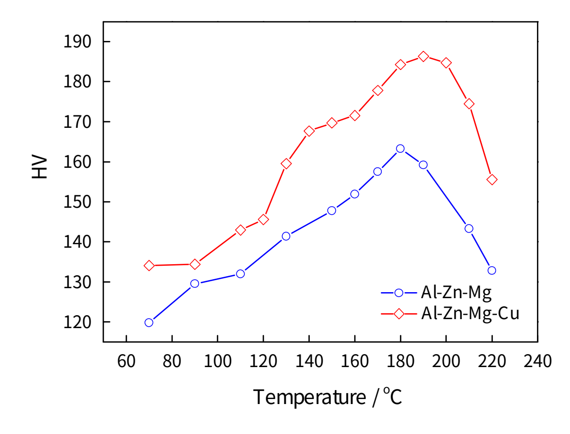


图2 Al-Zn-Mg-(Cu)合金以20℃/h的速度线性升温时效过程中的硬度变化曲线

Fig.2 Hardness of Al-Zn-Mg-(Cu) alloy during linear heating aging at rate of 20℃/h

化曲线。从图2可见, 两种合金的硬度变化趋势一致, 即先上升至峰值后再下降, 且Al-Zn-Mg-Cu合金的硬度始终大于Al-Zn-Mg合金。时效初期(70~90℃)主要形成GP区, 两种合金的硬度值较低。Al-Zn-Mg-Cu合金在此阶段硬度的增长速率相对较大, 因为一定含量的Cu可使早期的强化过程加速, 有利于GP-II区形核。在时效中期η'相为主要强化相, 两种合金硬度增长速率较快。当时效温度达到180℃时Al-Zn-Mg合金硬度达到最大值, 而Al-Zn-Mg-Cu合金在190℃时达到峰值。由此可见, Cu的加入使峰值温度滞后, 延缓了亚稳相向稳定相的转变。时效后期η'相开始长大并向η相转变, 硬度逐渐下降。在整个时效过程中Al-Zn-Mg合金内不同类型析出相的转变速度较快, 说明Cu影响了Al-Zn-Mg-Cu合金线性升温时效过程中不同析出相之间的转换速率和转换方式。方旭[12] 研究了不同Cu含量的Al-Zn-Mg-Cu系合金等温时效析出相的规律及晶体结构, 发现Cu原子能替代了$MgZn_2$相中的Zn原子, 形成了具有新的晶体学特征的析出相。由于Cu原子的扩散速率较低, 延长了时效过程, 推迟了非平衡相η'相向稳定相η相的转变。本文的实验结果也表明, 添加Cu可有效阻碍析出相随温度升高的进一步粗化和长大。

2.3 两种合金时效后的形貌

选取两种合金线性升温至峰时效状态, 对其进行TEM分析, 结果如图3与图4所示。从图3a可见, Al-Zn-Mg合金晶界处有明显较粗大析出相, 呈断续分布, 基体内析出相较细小。沿$[211]_{Al}$方向的电子衍射花样可知, [220]方向的1/3处观察到η'相衍射斑点, 在[220]方向的1/2处有η相的衍射斑点。而在Al-Zn-Mg-Cu合金在晶界处也可观察到不连续的析出相, 但尺寸较小。另外, 在Al-Zn-Mg-Cu合金晶界处还可观察到大量的位错被第二相粒子钉扎, 如图4a所示,

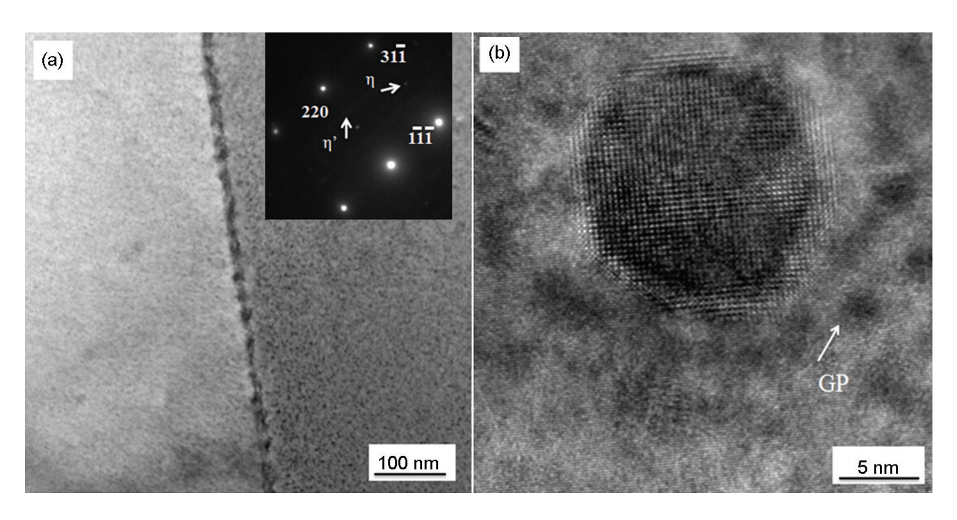


图3 Al-Zn-Mg合金线性升温至180℃时效后的TEM照片

Fig.3 TEM images of Al-Zn-Mg alloy after linear heating to 180℃ aging (a) TEM image; (b) HRTEM image

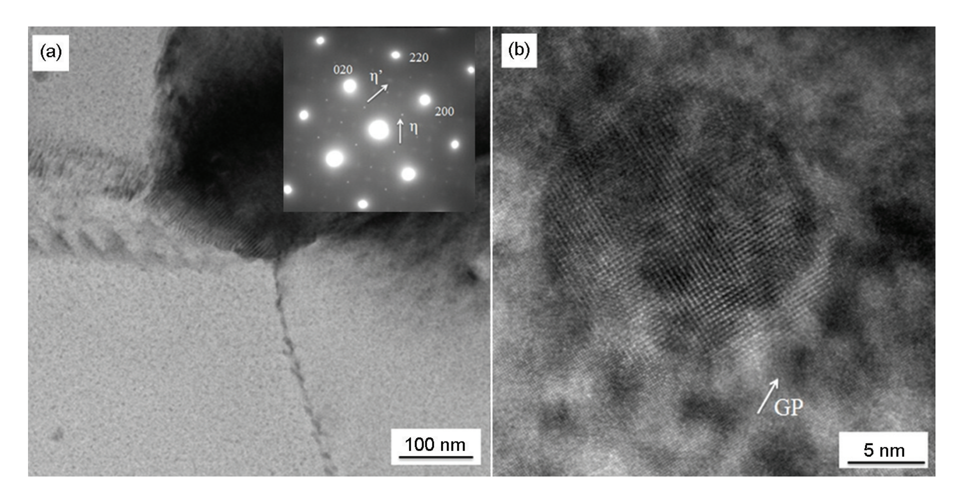


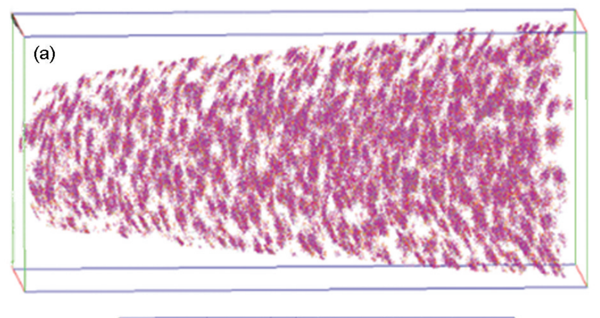
图4 Al-Zn-Mg-Cu合金线性升温至190℃时效后的TEM照片

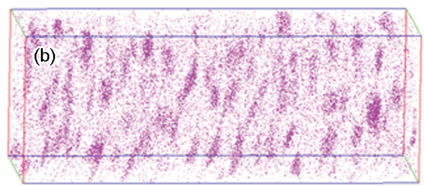
Fig.4 TEM images of Al-Zn-Mg-Cu alloy after linear heating to 190℃ aging. (a) TEM image; (b) HR-TEM image

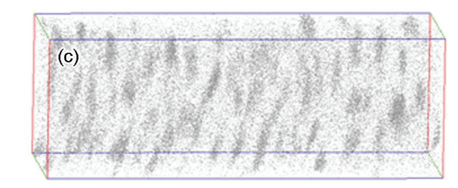
[100]Al方向的电子衍射花样看到η'相和η相的衍射斑点如箭头所示。从图3b中Al-Zn-Mg合金析出相的高分辨率照片可见, 在此状态下存在一些尺寸在几个纳米左右的小析出相, 这些小的析出相与基体完全共格, 且衬度不明显, 从尺寸和形态上判断为GP区, 如图中箭头所示。照片中有较大的约十几纳米与基体保持半共格状态的球状析出相为η'相。在Al-Zn-Mg-Cu合金的高分辨照片中也能观察到小尺寸的析出相且数量较多, 因为Cu具有稳定GP区及促进GP区形核的作用, 因此在此时效条件下Al-Zn-Mg-Cu合金有较多的细小的GP区析出。对比两种合金中较大的球状析出相发现, 在Al-Zn-Mg合金中较大球状析出相与基体的不共格程度比Al-Zn-Mg-Cu合金明显。其可能的原因是, Cu的加入使Cu元素融入析出相内, 改变了析出相的成分和结构, 推迟了η'相向稳定相η相的转变。也有学者研究发现, 在Al-Zn-Mg-Cu合金中存在一种介于η'相及η相之间的析出相, 认为是亚稳相η'相向稳定相η相转变的过渡相被称为η前驱相, 但对此过渡相的结构还没有深入研究[13]。由以上结果可知, 非等温时效后析出相相对于等温时效变得复杂。其原因是, 在非等温时效过中析出相的形核和长大速率取决于扩散系数、形核驱动力和形核势能。这些参数都同时随温度发生变化, 在线性升温过程中合金中不同尺寸的亚稳相间出现复杂的竞争关系使合金的析出序列发生变化[14]。

2.4 线性升温至峰时效后3DAP结果分析

3DAP可分辨出小的原子团簇和析出相, 同时也能提供析出相粒子的密度、成分及形态[15-16]。图5和图6给出了线性升温至峰时效后对两种合金进行







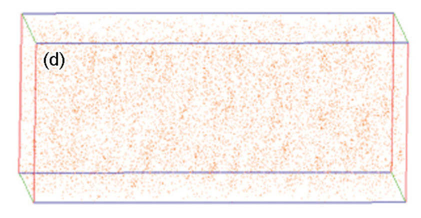


图6 Al-Zn-Mg-Cu合金的整体形貌、各元素偏聚3DAP分布图、Zn原子和Cu原子的3DAP分布图

Fig.6 After linear heating to 180℃, 3DAP image of the overall morphology and elements segregation of Al-Zn-Mg-Cu alloy (a) the overall morphology; (b) 3DAP image of Mgclusters; (c) 3DAP image of Zn-clusters; (d) 3DAP image of Cu clusters (80×30×30 nm)

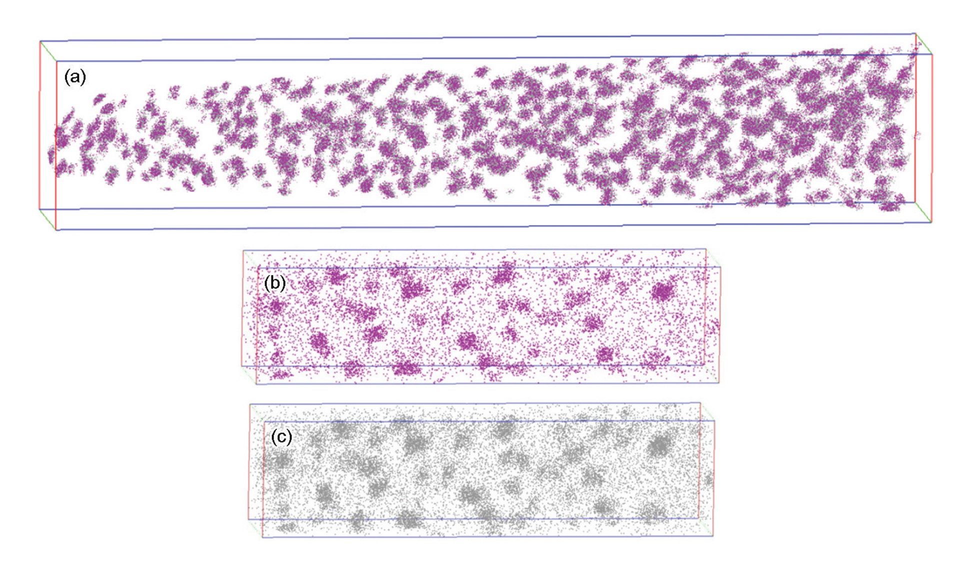


图5 Al-Zn-Mg合金整体形貌以及Mg原子和Zn原子的偏聚3DAP分布图

Fig.5 After linear heating to 180℃ aging, 3DAP image of the overall morphology (a) and segregation of Mg clusters (b) and Zn clusters (c) of Al-Zn-Mg alloy (80 nm×20 nm×20 nm)

3DAP分析的整体形貌与各元素的偏聚情况。图5a显示, 析出相基本上呈椭球状。图5b和c为Al-Zn-Mg合金中Mg原子和Zn原子的团簇分布图, 可见Zn、Mg原子分布在相同部位, 因此析出相由Zn、Mg原子组成。从图6a Al-Zn-Mg-Cu合金中团簇整体形貌的3DAP图可见, 析出相大部分呈长条状。观察图6b至图6d可以发现, Zn、Mg原子的偏聚与Al-Zn-Mg合金中的情况相同, 同时发现析出相中还含有少量的Cu原子。

G. Sha等[17]根据时效后不同析出相的化学成分和尺寸范围的差异, 对团簇进行统计。本文中线性升温至峰时效后两种合金的团簇3DAP结果统计, 如表2所示。由表2可以看出, 在此时效状态下两种合金主要为η'相, 同时还存在有少部分的GP区和η相。对两种不同合金析出相的含量对比发现, Al-Zn-Mg合金有8.5%GP区, 而含有Cu元素的Al-Zn-Mg-Cu合金则多达30.3%。但是Al-Zn-Mg合金中的η相含量高于Al-Zn-Mg-Cu合金。这一现象也证明了Cu元素的添加使GP区更加稳定, 延迟了η'相向η相转变。这与前面DSC和TEM结果相一致。根据团簇的尺寸, Al-Zn-Mg-Cu合金析出相的总体尺寸较大。根据化学成分, 从GP区到η相的转变过程中Zn/Mg不断增大, 且Al-Zn-Mg-Cu合金的Zn/Mg值较Al-Zn-Mg合金的大。总之，在时效过程中Cu元素融入析出相内改变了析出相的化学成分和形态。

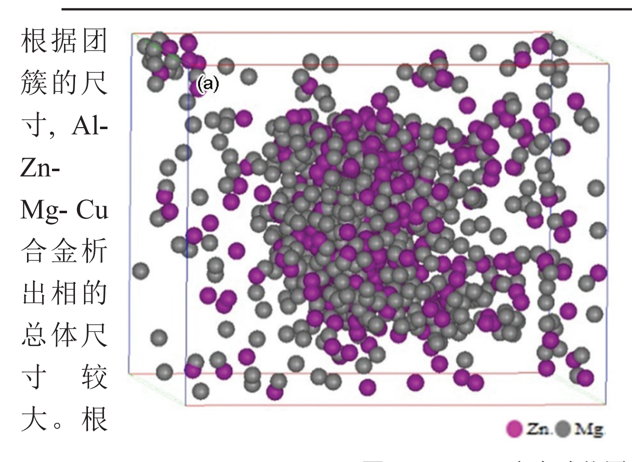
为比较Al-Zn-Mg合金和Al-Zn-Mg-Cu合金析出相成分的差异, 分别在两种合金中各取一个特征团簇放大, 如图7与图8所示。从图7可以看出, Al-Zn-Mg合金内的团簇主要由Zn、Mg原子偏聚而成。图7a所示为球状团簇。根据成分分布图, 尺寸大约为7 nm, 根据检测到的团簇中各种原子的数量得到Zn/Mg为1.9。图8a为Al-Zn-Mg-Cu合金Mg, Zn, Cu原子的团簇分布图。可见此团簇尺寸较大, 呈长条状, (Zn+Cu)/Mg为2.1。从团簇成分-距离分布图及团簇形貌可以看出, Cu在团簇中也有少量偏聚, 主要存在于析出相与基体的界面处, 这降低了析出相与基体间的界面能。由于Cu在基体内的扩散速率较低, 因此Cu的添加延缓了η'相的长大粗化和向η相的转变, 从而增加合金的热稳定性。

3 结　论

表2 两种合金线性升温时效后形成团簇的形态、尺寸及成分

Table 2 Shape, size and composition of two alloys through linear heating aging treatment

Alloy	Cluster	Size range (atoms)	Composition range (%, atom fraction)			Zn/Mg	(Zn+Cu)/Mg	Number ratio (%)
			Zn	Mg	Cu			
Al-Zn-Mg	GP	20-58	8-50	7-38	—	1.52	—	8.5
	η'	63-1011	40-624	23-387	—	1.81	—	73.6
	η	532-2454	351-1601	179-853	—	1.87	—	17.5
Al-Zn-Mg-Cu	GP	20-84	9-28	2-24	0-8	1.45	1.83	30.3
	η'	61-1608	40-938	15-550	3-120	1.87	2.13	54.4
	η	1053-3436	607-2347	328-1214	73-271	1.96	2.19	15.3



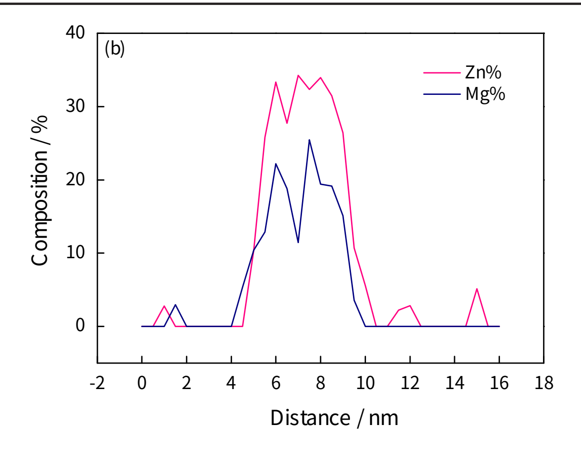
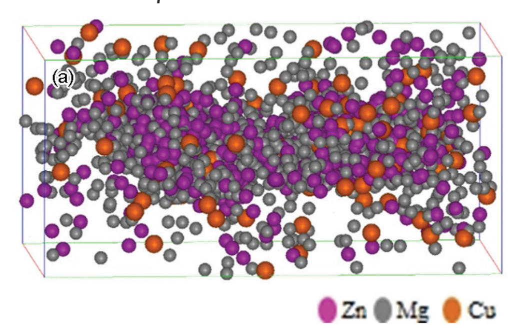


图7 Al-Zn-Mg合金球状团簇放大图和相应成分-距离分布图

Fig.7 Enlarged spherical clusters (8 nm×10 nm×9 nm) (a) and composition-distance image (b) of Al-Zn-Mg alloy

1. 在线性升温时效过程中两种合金的硬度随着温度的升高先上升, 达到峰值后再下降, Al-Zn-Mg-Cu 合金的硬度始终比不含 Cu 的 Al-Zn-Mg 合金的高。

2. Cu 的添加使时效初期的 GP 区更加稳定, 并延缓了时效后期η'相的粗化和转变。



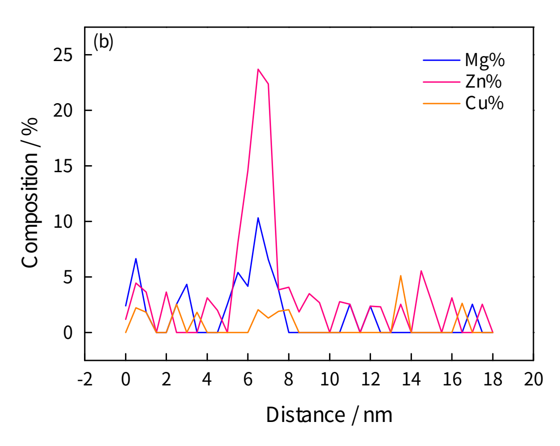


图8 Al-Zn-Mg-Cu 合金长条状团簇的放大图(13 nm×6 nm×8 nm)和相应的成分-距离分布图

Fig.8 Enlarged rod-like cluster (a) and composition-distance image (b) of Al-Zn-Mg alloy

3. 线性升温至峰时效时 Al-Zn-Mg 合金中的析出相主要呈椭球状, 而 Al-Zn-Mg-Cu 合金中析出相呈长条状。两种合金在此时效状态下主要析出η'相, 也有少量的 GP 区和η相。

4. Cu 原子融入 Al-Zn-Mg-Cu 合金的析出相内, 主要存在于基体与析出相的界面处, 改变了析出相的化学成分和结构。

参 考 文 献

1 WANG Hongbin, HUANG Jinfeng, YANG Bin, Current statusand future directions of ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys, Materials Review, **17**(9), 1(2003)
(王洪斌, 黄进峰, 杨 滨, Al-Zn-Mg-Cu 系超高强度铝合金的研究现状与发展趋势, 材料导报, **17**(9), 1(2003))

2 D. K. Xu, N. Birbilis, P. A .Rometsch, B.C. Muddle, Effect of solution treatment on the corrosion behaviour of aluminium alloy AA7150: Optimisation for corrosion resistance, Corrosion Science, **53**(1), 217(2011)

3 J .C .Willams, Progress in structural materials for aerospace systems, Acta Materialia, **51**(19), 5775(2003)

4 DONG Xianjuan, LI Hongying, Study on aging process for large 7475 aluminum alloy, Forgings Aluminum Fabrication, **163**(4), 22 (2005)
(董显娟, 李红英, 7475 铝合金大型锻件时效工艺研究, 铝加工, **163**(4), 22(2005))

5 T. Marlaud, A.Deschamps, F. Biey, W. Lefebver, B. Baroux, Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys, Acta Materialia, **58**(1), 248(2010)

6 I. J. Polmear, A trace element effect in alloys based on the Al-Zn-Mg system, Nature, **186**(7), 303(1960)

7 I. J. Polmear, The ageing characteristics of complex Al-Zn-Mg alloys, distinctive effects of copper and silver on the ageing mechanism, Journal Institute of Metals, **89**(2), 51(1960)

8 A. Deschamps, F. Livet, Y. Bréchet, Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy: I. Microstructure evolution and mechanical properties, Acta Materialia, **47**(1): 281(1998)

9 R. Ferragut, A. Somaza, A. Tolley, Microstructural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing, Acta Materialia, **47**(17), 4355(19994)

10 L. K. Berg, V. Hansen, X. Z. Li, M. K. Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L. R. Wallenberg, GP-zone in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging, Acta Materialia, **49**(17), 3443(2001)

11 J. T. Staley, Method and process of non-isothermal for aluminum alloys, US Patent, 0237113Al(2007)

12 FANG Xu, Effects of Cu content on structures and properties of Al-Zn-Mg alloys, Master Thesis, Central South University(2012)
(方 旭, Cu 对 Al-Zn-Mg 合金时效微观组织及性能影响的研究, 硕士论文, 中南大学(2012))

13 J.Z. Liu, J.H. Chen, X.B. Yang, S. Ren, Revisiting the precipitation sequence in Al-Zn-Mg-based alloys by high-resolution transmission electron microscopy, Acta Materialia, **63**(11), 1061(2010)

14 M. Nicolas, A. Deschamps, Characterization and modeling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments, Acta Materialia, **51**(20), 6077(2003)

15 M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys, Acta Materialia, **47**(5), 1537(1999)

16 S. K. Maloney, K. Hono, I. J. Polmear, S. P. Ringer, The chemistry of precipitates in an aged Al-2.1Zn-1.7Mg at.% alloy, Scripta Materialia, **41**(10), 1031(1999)

17 G. Sha, A. Gerezo, Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050), Acta Materialia, **52**(15), 4503(2004)

